

51

Int. Cl.:

C 07 c, 69/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 11

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2249 460

Aktenzeichen: P 22 49 460.6

Anmeldetag: 9. Oktober 1972

Offenlegungstag: 24. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 15. November 1971

33

Land: Schweiz

31

Aktenzeichen: 16537-71

54

Bezeichnung: Orthokohlensäureester

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Fluka AG Chemische Fabrik, Buchs, St. Gallen (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Werth, A. van der, Dr.-Ing.; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.;  
Patentanwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Speh, Peter, Dr., 7300 Esslingen-Hegensberg;  
Kantlehner, Willi, Dr., 7080 Aalen

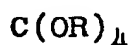
DT 2249 460

FL 6910/3

FLUKA AG, Chemische Fabrik, Buchs/SG

Orthokohlensäureester

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Orthokohlensäureestern der allgemeinen Formel



I

worin R einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Kohlenwasserstoffrest, in welchem das mit dem Sauerstoffatom verknüpfte Kohlenstoffatom mindestens 1 Wasserstoffatom aufweist, darstellt.

Der in obiger Formel I als R bezeichnete, gegebenenfalls substituierte gesättigte Kohlenwasserstoffrest kann ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest sein, insbesondere einer mit bis zu 7, vorzugsweise 1-4, Kohlenstoffatomen wie Methyl, Aethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl, neo-Pentyl und dgl. Auch Cycloalkylreste, insbesondere solche mit 3-8 Kohlenstoffatomen, und Cycloalkylalkylreste,

309821/1194

2249460

insbesondere solche mit 4-10 Kohlenstoffatomen, können durch das Symbol R dargestellt sein. Beispiele solcher Reste sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclohexyläthyl und dgl. Reste, in welchen das mit dem Sauerstoffatom verknüpfte Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom aufweist, d.h. tertiäre Reste, wie tert. Butyl, sind jedoch gemäss der eingangs gegebenen Definition ausgeschlossen. In den durch R bezeichneten Resten kann eines oder mehrere der Wasserstoffatome durch einen Substituenten ersetzt sein. Beispiele solcher Substituenten sind Alkoxygruppen, Aryloxygruppen, durch Alkyl und/oder Aryl disubstituierte Aminogruppen und dgl.

Die Ester der Formel I gehören einer bekannten Verbindungsklasse an. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung konnten jedoch die folgenden Verbindungen erstmals hergestellt werden:

Orthokohlensäure-tetra-isopropylester  
Orthokohlensäure-tetra-neopentylester  
Orthokohlensäure-tetra-cyclohexylester

Diese bisher unbekannten Verbindungen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In der Literatur sind auch einige Verfahren zur Herstellung von Orthokohlensäureestern beschrieben, die jedoch alle irgendwelche Nachteile aufweisen. So können beispielsweise gemäss keinem dieser Verfahren in  $\alpha$ -Stellung verzweigte Reste, wie Isopropyl eingeführt werden. Weiters können gemäss einigen dieser Verfahren nur ganz spezifische Ester hergestellt werden. Weitere Nachteile dieser bekannten

309821/1194

2249460

Verfahren sind unbefriedigende Ausbeuten, schwer zugängliche Ausgangsmaterialien, Schwierigkeiten bei der Durchführung im Grossansatz und dgl.

Im Unterschied zu diesen in der Literatur beschriebenen Verfahren ist das erfindungsgemässe Verfahren sehr breit anwendbar, liefert die gewünschten Endprodukte in guten Ausbeuten und ist leicht durchzuführen.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz eines Alkohols der allgemeinen Formel



II

worin R die oben angegebene Bedeutung hat, mit Trichloracetonitril umgesetzt.

Die Umsetzung eines solchen Alkoholates mit Trichloracetonitril wird zweckmässig in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel sind dipolare, aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan, Sulfolan, Hexamethylphosphorsäuretriamid und dgl.

Mit Vorteil verwendet man jedoch den dem als Reaktionskomponente eingesetzten Alkoholat entsprechenden Alkohol der Formel II als Lösungsmittel. Der Druck ist kein kritischer Faktor, doch arbeitet man aus Zweckmässigkeitsgründen vorzugsweise bei Normaldruck. Auch die Temperatur ist kein kritischer Faktor, doch führt man die Reaktion bevorzugt bei erhöhter Temperatur durch, ganz besonders bevorzugt bei der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Die bevorzugten Kationen in den als Reaktionskomponente eingesetzten Alkoholaten sind Natrium und Kalium.

309821/1194

2249460

Die Alkoholate werden nach bekannten Methoden aus den entsprechenden Alkoholen der Formel II hergestellt. Diese Alkohole sind bekannte Verbindungen oder können in Analogie zur Herstellung bekannter Alkohole hergestellt werden.

Die Endprodukte des erfindungsgemässen Verfahrens, d.h. Orthokohlensäureester der Formel I, sind wertvolle und vielseitig verwendbare Zwischenprodukte zur Synthese der verschiedensten Verbindungsklassen. So kann man beispielsweise aus einem Mol eines Orthokohlensäureesters der Formel I durch Umsetzung mit einem bzw. zwei Mol einer Grignardverbindung Orthocarbonsäureester bzw. Ketale herstellen. OH-acide Verbindungen wie Phenole, Carbonsäuren und dgl. lassen sich durch Umsetzung mit Estern der Formel I veräthern bzw. verestern. Weiters zeigen Orthokohlensäureester der Formel I charakteristische, synthetisch verwertbare Reaktionen mit Enoläthern, Styrolen, Ammoniak, Aminen, Sulfonamiden, gewissen organischen Phosphorverbindungen usw. Ueberdies lassen sie sich durch Umesterung mit geeigneten Alkoholkomponenten in andere Orthokohlensäureester überführen, z.B. auch in solche, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren nicht zugänglich sind.

Das folgende Beispiel veranschaulicht das erfindungsgemässe Verfahren. Alle Temperaturen sind in °C angegeben.

#### Beispiel

Zu 4 Mol Alkoholat in ca. 700 ml des entsprechenden Alkohols werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei einer Temperatur zwischen etwa 30 und 80° 1 Mol frisch destilliertes Trichloracetonitril zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt, das ausgefallene Salz abfiltriert und das Filtrat über eine 40 cm hohe Füllkörperkolonne fraktioniert.

309821/1194

2249460

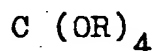
Nach dieser Vorschrift wurden die folgenden Verbindungen der Formel I hergestellt:

- Orthokohlensäure-tetra-methylester, Sdp.  $113^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  1,3850
- Orthokohlensäure-tetra-äthylester, Sdp.  $159^{\circ}$
- Orthokohlensäure-tetra-n-propylester, Sdp.  $90-93^{\circ}/10$  Torr;  $n_D^{20}$  1,3998
- Orthokohlensäure-tetra-isopropylester, Sdp.  $70^{\circ}/10$  Torr;  $n_D^{20}$  1,3933
- Orthokohlensäure-tetra-n-butylester, Sdp.  $136^{\circ}/10$  Torr;  $n_D^{20}$  1,4206
- Orthokohlensäure-tetra-isobutylester, Sdp.  $61-62^{\circ}/10^{-3}$  Torr;  $n_D^{20}$  1,4140
- Orthokohlensäure-tetra-isopentylester, Sdp.  $81-82^{\circ}/10^{-4}$  Torr
- Orthokohlensäure-tetra-neopentylester, Smp.  $78-79^{\circ}$
- Orthokohlensäure-tetra-cyclohexylester, Smp.  $101-103^{\circ}$ .

309821/1194

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



I

worin R einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Kohlenwasserstoffrest, in welchem das mit dem Sauerstoffatom verknüpfte Kohlenstoffatom mindestens 1 Wasserstoffatom aufweist, darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalimetall - oder Erdalkalimetallsalz eines Alkohols der allgemeinen Formel



II

worin R die oben angegebene Bedeutung hat, mit Trichloracetonitril umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten, organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan, Sulfolan oder Hexamethylphosphorsäuretriamid verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in dem dem als Reaktionskomponente eingesetzten Alkoholat entsprechenden Alkohol der Formel II in Anspruch 1 durchgeführt wird.

2249460

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation des als Reaktionskomponente eingesetzten Alkoholates Natrium oder Kalium ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass R einen unsubstituierten gesättigten Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R Methyl bedeutet.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R Aethyl bedeutet.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R n-Propyl bedeutet.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R iso-Propyl bedeutet.

11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R n-Butyl bedeutet.

12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R iso-Butyl bedeutet.

13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R iso-Pentyl bedeutet.

14. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R neo-Pentyl bedeutet.

15. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R Cyclohexyl bedeutet. /

309821/1194